

СИНТЕЗ, СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{SrCe}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$

$\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$

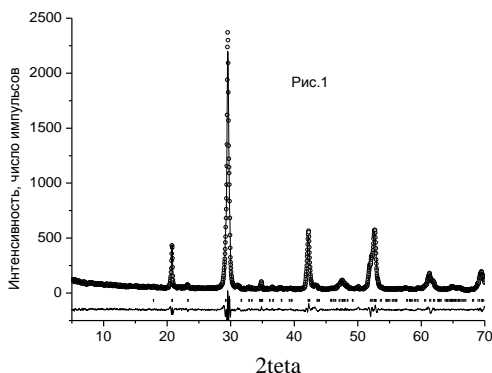
Гребенюков В.С., Чупахина Т.И.

Уральский государственный горный университет,

620144, г. Екатеринбург, ул. Куйбышева, 30

В настоящее время интерес к твердым растворам со структурой перовскита на основе цератов щелочно-земельных элементов обусловлен их применением в качестве материалов топливных ячеек, сенсоров, электрокатализаторов и др.

Данная работа связана с исследованием области протяженности перовскитной структуры в ряду твердых растворов $\text{SrCe}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$, их кристаллохимической идентификацией и термодинамической устойчивостью. Синтез оксидов проводили как по стандартной керамической технологии, так и прекурсорным способом с применением цитратной методики. Заключительная стадия отжига осуществлялась при 1300°C в течение 8 час. Установлено, что в отличие от процесса образования аналогичных индий-замещенных цератов бария, в которых структура перовскита фиксируется уже при 600°C , в системе $\text{SrCe}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$ при этой температуре наиболее интенсивные рефлексы на рентгенограмме относятся к структурному типу цератов формулы Sr_2CeO_4 . Данная структура сохраняет устойчивость при



повышении температуры вплоть до 1300°C , при которой совершается переход в структуру перовскита. Установлено, что протяженность твердых растворов $\text{SrCe}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$ ограничена значением $x=0,5$. В образце с $x=0,6$ образуется как твердый раствор перовскитной структуры, так и сложный оксид со структурой браунмиллерита в качестве примесной фазы. Следует отметить, что в аналогичной бариевой системе протяженность твердых растворов со структурой перовскита имеет более широкий диапазон – вплоть до $x=0,8$.

Дифрактограмма образца состава $\text{SrCe}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$, проиндексированная в пространственной группе Pnma , приведена на рис.1. При заме-

щении Ce на In с увеличением x происходит уменьшение объема элементарной ячейки, причем параметр a остается практически неизменным, а параметры b и c существенно уменьшаются, что объясняется меньшим радиусом трехвалентного индия по сравнению с радиусом церия в октаэдрической координации.

Термодинамические свойства образца $\text{SrCe}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$ исследовались методом калориметрии растворения. Термохимический цикл был построен таким образом, что измеренная энтальпия церата стронция сравнивалась со смесью энтальпий хлоридов стронция, церия и индия. По экспериментальным данным и с использованием литературных значений рассчитывались: энтальпии образования изучаемого церата стронция из оксидов; стандартные энтальпии образования $\text{SrCe}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{O}_3$; энтальпия реакции получения данного образца из карбоната стронция, оксида индия и оксида церия. В результате было показано, что твердый раствор $\text{SrCe}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$ является термодинамически устойчивым по отношению к реакции распада на бинарные оксиды.

Исследования термодинамических свойств индий-замещенных цератов стронция проводились в ИИХ СО РАН